

Japan se Pat nt Publi ati n

Publication Number: 50-126997

Date of Publication: 06.10.1975

Number of Invention: 1

Int. Cl: D06M 11/02

D06M 11/04

D06M 3/08

D06P 5/22

Title of Invention: METHOD FOR OZONIZATION OF WOOL

Application Number: 49-037148

Date of Filing: 01.04.1974

Applicant: SEISAN KAIHATSU KAGAKU KENKYUSHO

Inventor(s): FUKUI KIYOSHI

OMORI FUMIHIRO

NOMURA KENJI

RYUICHI KIMURA

① 日本国特許庁

公開特許公報

特許願

昭和 49 年 4 月 / 日

特許庁長官

殿

1. 発明の名称

羊毛のオゾン処理方法

2. 発明者

住所 京都府宇治市明成町1丁目1014

氏名 福井 清 (他1名)

3. 特許出願人

郵便番号 606

京都府京都市左京区下鴨寺町1番地

(233) 財団法人 生産技術研究所

代表者 野間 正

TEL 京都 (075) 781-1107

4. 添付書類の目録

(1) 明細書 1通

(2) 図面 1通

(3) 願書副本 1通

① 特開昭 50-126997

④ 公開日 昭50.(1975) 10.6

② 特願昭 49-37148

② 出願日 昭49.(1974) 4. /

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

7310 47

6464 47

7142 47

⑤ 日本分類

48 D0

48 D932

48 B02

⑤ Int. Cl²

D06M 11/02

D06M 11/04

D06M 3/08

D06P 5/22

明 細 書

1. 発明の名称

羊毛のオゾン処理方法

2. 特許請求の範囲

羊毛に、酸類または酸性塩類の水溶液を含浸させ、次いでオゾン含有ガスを接触させることを特徴とする、羊毛のオゾン処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、オゾンによる羊毛の処理方法に関するもので、その目的とするところは、羊毛をオゾンにて処理することにより、羊毛の特性殊に風合を変えることなく、羊毛の染色性、防縮性及び羊毛-合成繊維混紡品の抗ビリシグ性を向上させることである。

従来、羊毛にアクリル系モノマーを含浸させ、オゾンの存在下で重合させて羊毛の防縮性を向上させることは知られている。しかし、この方法により得られた処理羊毛は、防縮効果が得られても、風合が粗硬となり、また処理羊毛繊維表面がアクリル系重合体により被覆されているために染色性

を悪化させ、色の鮮明性が不良で且つ黄変が困難となる欠点を有する。また、そのままの羊毛をオゾン含有ガスに接触させて処理すると、染色性はやや向上するが均染性不良となり、また防縮性の向上は不十分で、良好な防縮効果を得るには処理時間を長くする必要があり、その結果として羊毛の強度を低下させ、また更に処理羊毛の風合が粗硬となる欠点を有していた。

本発明者等は、従来法の欠点を解決すべく種々検討の結果、酸類または酸性塩類の水溶液を含浸させた羊毛に、オゾン含有ガスを接触させることにより、羊毛の風合及び強度を悪化させることなく、羊毛の染色性及び防縮性併せて羊毛-合成繊維混紡品の抗ビリシグ性を向上させる方法を完成したのである。

次に、本発明の構成について詳述する。

本発明は、羊毛に、酸類または酸性塩類の水溶液を含浸させ、次いでオゾン含有ガスを接触させることを特徴とする羊毛のオゾン処理方法である。本発明に用いられる羊毛原料の形状は、バフ毛、

領域なれば有効であるが、殊に $\text{pH} 2 \sim 6$ の範囲が好適であり、羊毛の膨潤度が比較的低い pH 領域と一致している。

本発明に於いて、羊毛に酸類または酸性塩類の水溶液を含浸させる方法としては、羊毛繊維構成物を前記水溶液に浸漬後、圧搾ロール、真空脱水機或いは遠心脱水機により脱液する方法、または羊毛繊維構成物に前記水溶液をスプレーにより散布する方法などを挙げることができる。前記水溶液の含有率は、羊毛重量に対して $50 \sim 200$ 重量% が好適である。

本発明方法に於いて使用するオゾン含有ガスは、酸素または空気を原料ガスとし、無声放電方式、光化学作用方式、プラズマ放電方式或いは放射線作用方式等により酸素の一部からオゾンを発生させて得たものである。

羊毛をオゾン処理する方法としては、(1) 密閉室内に酸または酸性塩類の水溶液を含浸した羊毛繊維構成物を入れ、次いでオゾン含有ガスを導入することにより羊毛にオゾン含有ガスを接触させ

スファイバー、糸、織物及び編物いずれの形状でもオゾン処理を行なうことができる。また羊毛単独のほか、羊毛と他の繊維との混成品でも本発明のオゾン処理を行なうことができ、殊に羊毛-合成繊維混紡品（例えば羊毛-ポリエステル繊維混紡品）に於いて、抗ビリング性を向上させることができることは本発明方法の特徴の一つである。

本発明に用いる羊毛は、酸類または酸性塩類の水溶液を含浸させたものであるが、酸類としては、硫酸、硝酸、塩酸、硼酸の如き無機酸及び有機酸、酢酸、乳酸の如き有機酸、また酸性塩類としては、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウムの如きアンモニウム塩類、エタトリアルミン塩酸塩の如き有機アミン塩類、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酸性硝酸ナトリウムの如き酸性金属塩類を挙げることができ、特にその中で、無機酸及び無機塩類が安価で且つオゾン消費量少なくして効果大であることなどの諸点で好適である。これらの水溶液の酸性は、酸性の pH

で処理する方法、(2) オゾン含有ガスを入れた密閉室内に酸または酸性塩類の水溶液を含浸した羊毛繊維構成物を導入することにより羊毛にオゾン含有ガスを接触させて処理する方法、(3) 密閉室内に、まず羊毛繊維構成物を入れ、これに酸または酸性塩類水溶液を散布法により含浸させ、次いでオゾン含有ガスを導入して処理する方法等がある。また、処理温度は室温で充分に効果を発揮するが、温度が 30°C 以上になれば処理時間が短くても処理の効果が得られる。しかし、 60°C 以上になると風合を少し変化させる傾向があらわれ、また、オゾン消費量も大となる欠点を有する。従って本発明のオゾン処理は、 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ の処理温度が好適である。

本発明方法に於いて、酸類または酸性塩類の水溶液を含浸させた羊毛を用いることは、羊毛の膨潤性及びオゾンの消費量と関係がある。即ち羊毛は酸性側にてその膨潤度が比較的小であり、従ってオゾンの水に対する溶解度が微小であることと相俟って、オゾンが主として羊毛繊維表面に作用

するものと考えられる。而して本発明の酸性側におけるオゾン処理方法は、染色性、防縮性及び抗ビリング性の如き羊毛繊維の表面処理効果を得るには有効且つ最速条件であると考えられる。また、空気を原料ガスとしてオゾンを発生させた場合には、オゾンの一部が酸素と反応して酸素酸化物を生ずることが考えられる。しかし、オゾンの水に対する溶解度が微小であるのに対して酸素酸化物の水に対する溶解度は大である。本発明においては、膨潤性の低い条件下で処理するので、発生した酸素酸化物の羊毛内部への侵入を防ぎ酸素酸化物による強度低下及び黄変を避けることができる。

次に、本発明方法の効果を列挙する。

(1) 本発明方法によれば、羊毛の膨潤度が低い酸性領域でオゾン処理を行うので、羊毛繊維の内部を侵蝕することなく、オゾンの作用が羊毛繊維表面の角質部分に主として働き、従って風合や強度を劣化させることなく、良好な均染性を有し、鮮明で且つ黄色の染色を可能とする。

(2) 本発明方法によれば、オゾンの作用が羊毛繊維

有する新規な羊毛のオゾン処理方法である。

次に本発明方法の実施例を示す。

実施例 1～3

羊毛スライバー3組を、夫々個別にPH5.5、PH3.5及びPH1.5に調整した硫酸水溶液(液温30℃)に30秒間浸漬し、次いで圧搾ロールを用いて脱液して硫酸水溶液含有率80% (羊毛重量に対して)の硫酸水溶液含浸羊毛スライバーを得た。次に、3組の該含浸羊毛スライバーを、夫々個別にオゾン濃度35.5 mg/lのオゾン含有ガス(空気を原料ガスとして無声放電方式にてオゾン発生したもの)が予じめ充填された密閉室に入れ、更に新しいオゾン含有ガスを送入しながら50℃にて10分間処理した。処理後、よく水洗し、圧搾ロールで脱水し、50℃で熱風乾燥した。

所くして得られた処理羊毛スライバーの染色性、防縮性及び風合を試験・観察し、未処理の羊毛スライバー及び無含浸で同様のオゾン処理をした羊毛スライバーのそれらと比較した結果、表1の通りであった。

織表面に主として働くので、有効に羊毛織織表面を平滑をなし、従って、風合や強度を劣化させることなく、すぐれた防縮効果を得ることができ、また絹織の光沢効果を得ることもできる。

(3) 未処理の羊毛-合成繊維混紡品は、羊毛織織表面の角質部分の尖端と合成繊維表面との摩擦により、合成繊維のビリングが起り易くなる。本発明によれば、オゾンの作用により羊毛織織表面の角質部分の尖端が侵蝕されて平滑化されるので、ビリングの発生を防ぐことができる。

(4) 本発明によれば、羊毛織織への酸または酸性塩の水溶液の含浸、オゾン処理及び水洗という一環操作により連続的に処理することができる。

(5) 本発明方法に用いるオゾンは、分解し易く且つ分解物が無害であるので、排気ガスの処理が容易である。

(6) 本発明方法によれば、気相処理であるので、水の使用が極めて少く而して排水処理が極めて容易である。

要するに、本発明方法は、高度の産業利用性を

尚、PH5.5の硫酸水溶液を含浸した羊毛スライバーの処理の場合を実施例1、PH3.5の硫酸水溶液を含浸した羊毛スライバーの処理の場合を実施例2及びPH1.5の硫酸水溶液を含浸した羊毛スライバーの処理の場合を実施例3とする。

表1に示す如く、処理羊毛スライバーの風合が良好で、且つすぐれた染色性及び防縮性が得られた。また白度の向上も認められた。

表 1

実施例	羊毛スライバーに含浸した硫酸水溶液のPH	オゾン消費量(%)	羊毛スライバーの性能				
			染色性			防縮率(%)	白度(%)
			着色度	均染性	鮮明性		
1	PH5.5	2.8	215	○	○	1.8	79.0
2	PH3.5	2.7	220	○	○	1.1	80.7
3	PH1.5	2.3	230	○	○	0.4	80.8
無含浸でオゾン処理した場合			2.8	145	X	△	6.2
未処理の羊毛スライバー			—	100	△	△	20.3

(注) 1. 表中のオゾン消費量は、乾燥の羊毛スライバー重量に対する消費されたオゾン重量の比率である。

2. 表中の着色度は、酸性染料たるスプラノール・ブルーBLを羊毛重量に対して1%使用し、PH2.5に硫酸にて調整した染液(浴比1:50)で、90℃にて30分間染色し、水洗次いで乾燥して、染色物の着色度を比色法により測定し、未処理羊毛スライバーの染色物の着色度を100とした場合の比較数値を示す。

3. 表中のスライバー収縮率は、国産羊毛事務局の耐洗濯性基準のウールマーク仕様書7B(羊毛糸の耐洗濯性に関する試験方法)にもとずいて試験し、スライバー収縮率の小さな方が防縮性良好であることを示す。

4. 表中の白度は、スペクトロフォトメーター(島津製作所製)を使用し、波長450nmにおける酸化マグネシウム反射率を100%として同波長での試料の反射率の比率を示す。

5. 表中の均染性、鮮明性及び風合は、その良否

を○、△及び×の順位で判定し、○は良好、△はやや不良及び×は不良をあらわす。

実施例 4~6

羊毛スライバー3組を、夫々PH4.0に調節した硝酸水溶液、塩酸水溶液及び酢酸水溶液(各液温30℃)に30秒間浸漬し、次いで圧搾ロールを用いて脱液して各々の酸水溶液含有率80%(羊毛重量に対して)の酸水溶液含浸羊毛スライバーを得た。次に、3組の試含浸羊毛スライバーを、夫々個別にオゾン濃度37.7mg/lのオゾン含有ガス(空気を原料ガスとして無声放電方式にてオゾン発生したもの)が予じめ充填された密閉室中に入れ、更に新しいオゾン含有ガスを送入しながら50℃にて10分間処理した。処理後、よく水洗し、圧搾ロールで脱水し、50℃で熱風乾燥した。

新しくして得られた処理羊毛スライバーの染色性、防縮性及び風合を試験・観察し、無含浸で同様のオゾン処理をした羊毛スライバーのそれらと比較した結果、表2の通りであった。

尚、硝酸水溶液を含浸した羊毛スライバーの処

理の場合を実施例4、塩酸水溶液を含浸した羊毛スライバーの処理の場合を実施例5及び酢酸水溶液の処理の場合を実施例6とする。

表2に示す如く、処理羊毛スライバーの風合が良好で、且つすぐれた染色性及び防縮性が得られた。また白度の向上も認められた。

表 2

実施例	羊毛スライバーに含浸した酸の種類	オゾン消費量(%)	羊毛スライバーの性能				
			染 色 性			防縮率(%)	白度(%)
			着色度	均染性	鮮明性		
4	硝 酸	2.9	225	○	○	0.6	81.5
5	塩 酸	2.8	230	○	○	0.8	80.2
6	酢 酸	3.2	190	○	○	1.5	78.8
無含浸でオゾン処理した場合		3.4	140	×	△	4.4	72.0

実施例 7~9

羊毛スライバー3組を、夫々PH5.0に調節した硫酸アンモニウム水溶液、第一銅酸アンモニウム水溶液及び塩化マグネシウム水溶液(液温30℃)に30秒間浸漬し、次いで圧搾ロールを用いて脱液して各々の酸性塩水溶液含有率80%(羊毛重量に対して)の酸性塩水溶液含浸羊毛スライバーを得た。次に、3組の試含浸羊毛スライバーを、夫々個別にオゾン濃度39.8mg/lのオゾン含有ガス(空気を原料ガスとして無声放電方式にてオゾン発生したもの)が予じめ充填された密閉室中に入れ、更に新しいオゾン含有ガスを送入しながら50℃にて10分間処理した。処理後、よく水洗し、圧搾ロールで脱水し、50℃で熱風乾燥した。

新しくして得られた処理羊毛スライバーの染色性、防縮性及び風合を試験・観察し、無含浸で同様のオゾン処理をした羊毛スライバーのそれらと比較した結果、表3の通りであった。

尚、硫酸アンモニウム水溶液を含浸した羊毛スライバーの処理の場合を実施例7、第一銅酸アン

モニウム水溶液を含浸した羊毛スライバーの処理の場合を実施例8及び塩化マグネシウム水溶液を含浸した羊毛スライバーの処理の場合を実施例9とする。

表3に示す如く、処理羊毛スライバーの風合が良好で、且つすぐれた染色性及び防縮性が得られた。また白度の向上も認められた。

表 3

実施例	羊毛スライバーに含浸した酸性塩の種類	オゾン消費量(%)	羊毛スライバーの性能				
			染 色 性			防縮率(%)	白度(%)
			着色度	均染性	鮮明性		
7	硫酸アンモニウム	2.9	225	○	○	0.2	81.5
8	第一銅酸アンモニウム	2.7	210	○	○	0.7	81.0
9	塩化マグネシウム	3.0	200	○	○	1.4	82.4
無含浸でオゾン処理した場合		3.5	155	×	△	4.0	74.6

実施例 10～12

羊毛-ポリエステル繊維混紡(50:50)のモスリン織布、羊毛-ナイロン繊維混紡(87:13)の丸編布及び羊毛-アクリル繊維混紡(40:60)のジャージ織布を、夫々PH4.0に調整した硫酸水溶液(液温30℃)に30秒間浸漬し、次いで圧搾ロールを用いて脱液して硫酸水溶液含有率100% (布重量に対して)の硫酸水溶液含浸布を得た。次に、各含浸布を、夫々個別にオゾン濃度43.2 mg/lのオゾン含有ガス(空気を原料ガスとして無声放電方式にてオゾン発生したもの)が予め充填された密閉室中に入れ、更に新しいオゾン含有ガスを送入しながら30℃にて10分間処理した。処理後、よく水洗し、圧搾ロールで脱水し、80℃で熱風乾燥した。

斯くして得られた処理布3種類の抗ビリング性を試験し、未処理の該当混紡布のそれと比較した結果、表4の通りであった。

尚、羊毛-ポリエステル繊維混紡モスリン織布の処理の場合を実施例10、羊毛-ナイロン繊維混

紡丸編布の処理の場合を実施例11及び羊毛-アクリル繊維混紡ジャージ織布の処理の場合を実施例12とする。

表4に示す如く、オゾン処理した羊毛-合成繊維混紡布は、風合及び強度を殆んど変化させることなく、すぐれた抗ビリング性が得られた。また、処理布の染色性及び防縮性も前例と同様に良好な結果を示した。

表 4

実施例	混紡布の種類	抗ビリング性(級)	
		本発明方法	未処理
10	羊毛-ポリエステル混紡モスリン	4.5	1.5
11	羊毛-ナイロン混紡丸編布	4.5	2.5
12	羊毛-アクリル混紡ジャージ	4.5	2.5

(註) 表中の抗ビリング性は、ICI5時間判定により試験し、数値は抗ビリング性の級を示し、数字の大きい方がすぐれていると判定した。

実施例 13～14

実施例10～12と同じ羊毛-ポリエステル繊維混紡のモスリン織布、羊毛-ナイロン繊維混紡の丸編布及び羊毛-アクリル繊維混紡のジャージ織布を、夫々PH4.0に調整した塩化アンモニウム水溶液(液温30℃)に30秒間浸漬し、次いで圧搾ロールを用いて脱液して塩化アンモニウム水溶液含有率100% (布重量に対して)の塩化アンモニウム水溶液含浸布を得た。次に、各含浸布を、夫々個別にオゾン濃度43.2 mg/lのオゾン含有ガスが予め充填された密閉室中に入れ、更に新しいオゾン含有ガスを送入しながら30℃にて10分間処理した。処理後、よく水洗し、圧搾ロールで脱水し、80℃で熱風乾燥した。

斯くして得られた処理布3種類の抗ビリング性は、実施例10～12と同じく、風合及び強度を殆んど変化させることなく、すぐれた抗ビリング性(4.5級)が得られた。また、処理布の染色性及び防縮性も前例と同様に良好な結果を示した。

特許出願人

財団法人 生産開発科学研究所

5 前記以外の発明者

京都市京都市東山区今瀬野南日吉町46

大 塚 文 博

京都市船井郡園部町越方ヒズミ38

野 村 健 次

京都市京都市北区大宮上塚町66

木 村 滋 一